



INSTITUTO POLITÉCNICO
DE VIANA DO CASTELO

Romão Teixeira e Silva

Processo coloidal de densificação da alumina (Al_2O_3) utilizando o enchimento por centrifugação

Nome do Curso de Mestrado
Tecnologia Cerâmica

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor João Carlos de Castro Abrantes

Janeiro 2011

Júri

Presidente: Prof. Doutor Manuel Joaquim Peixoto Ribeiro

Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto
Politécnico de Viana do Castelo

Vogais: Prof. Doutor João Carlos de Castro Abrantes (Orientador)

Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto
Politécnico de Viana do Castelo

Prof. Doutora Eduarda Maria Gomes Lima

Professora Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto
Politécnico de Viana do Castelo

Agradecimentos

A todos as pessoas envolvidos directa ou indirectamente, que permitiram que a presente tese se pudesse realizar.

Ao Professor Doutor João Carlos de Castro Abrantes, pela orientação e apoio prestado ao longo de todo o trabalho.

Aos colegas e amigos Nuno Vitorino e Sónia Alexandre, pelo apoio, incentivo e disponibilidade.

Ao departamento de Engenharia Cerâmica do Instituto Politécnico de Viana do Castelo, pelos meios disponibilizados para a realização dos trabalhos.

Ao Sr. Carlos Santos pela disponibilidade, incentivo e amizade para que o trabalho chegasse a seu termo.

À minha esposa, mãe e pai pelo amor e apoio incondicional a todos os meus desafios.

Resumo

O objectivo do presente trabalho consiste, utilizando a técnica de enchimento por centrifugação (EC), na obtenção de produtos densos e maciços de óxido de alumínio, Al_2O_3 , comumente designado por alumina. Para a utilização da referida técnica determinaram-se os parâmetros reológicos da suspensão coloidal de alumina adequados e estudaram-se os equipamentos existentes de forma a determinar os parâmetros ideais para obtenção do produto mais denso possível. Utilizou-se, comparativamente, resultados obtidos com métodos tradicionais, tais como, o enchimento por barbotina com recurso a moldes de gesso e a prensagem unidireccional em moldes de aço.

Os resultados obtidos permitiram comparar e verificar a eficácia do enchimento por centrifugação na obtenção de produtos maciços com características e vantagens em relação aos tradicionais.

Palavras-chave: Óxido de alumínio Al_2O_3 ; Alumina; Processo coloidal; Reologia; Enchimento via líquida; Enchimento por centrifugação; Prensagem unidireccional; Moagem; Densificação.

Abstract

Dense bodies were processed by Centrifugal Casting technique using thermally reactive alumina CT 3000 from Alcoa. Obtaining high densification of bodies is possible using the mentioned technique, by studying the mains variables, reologie, milling, centrifugal time and centrifugal speed.

Reological spiking, it was determine that the ideal solid concentration of Al_2O_3 slurries is 72% with a viscosity of 130 cP, using initially HCl (cloridric acid) as dispersant then replaced by Dolapix PC 67 as dispersant.

The optimized milling time using a miller Retsch type S1, was established as 180 minute at 80% of the maximum rotation velocity 380 rpm.

The centrifugal time to obtain the best densification results was obtained with 14 minutes of centrifugal.

The centrifugal speed necessary was determinate as 4400 rpm with a centrifugal Hermle Z380 using a rotor the rotor 220,59 with a radius of 8,2 cm, putting the samples to a strength of 1873 g.

Obtained results allowed to conclude, comparatively with traditional casting process and unidirectional pressing that the centrifugal casting bodies have an increase of densification more than 6% in green or sintered bodies at 1200 °C.

Índice

1. Introdução	13
1.1. Suspensão Coloidal	14
1.2. Reologia	15
1.2.1. Estabilidade da Suspensão	16
1.2.2. Viscosidade da suspensão	17
1.3. Conformação	18
1.3.1. Conformação por via líquida ou barbotina (tradicional)	18
1.3.2. Enchimento por centrifugação	21
2. Procedimento experimental	25
2.1. Determinação de viscosidade	26
2.2. Moagem	26
2.3. ,Conformação	26
2.3.1. Enchimento por centrifugação	26
2.3.2. Enchimento por barbotina	27
2.3.3. Prensagem unidireccional	27
2.4. Determinação de densidade em verde	27
2.5. Sinterização	28
3. Resultados e discussão	29
3.1. Optimização da concentração da suspensão	29
3.2. Optimização do tempo de moagem	31
3.3. Optimização do tempo de centrifugação	32
3.4. Optimização da velocidade de centrifugação	33
3.5. Comparação entre processos de conformação	35

4. Conclusão e propostas de trabalho futuro.....	37
Bibliografia.....	39

Índice Figuras

Figura 1 - Curvas de energia repulsiva R, atractiva A e resultante r em função das distâncias entre partículas(Gomes 1988).....	16
Figura 2 - Efeito da adição de desfloculante sobre a viscosidade e potencial Zeta de uma suspensão argilosa (Gomes 1988).	17
Figura 3 - A viscosidade das suspensões são medidas que exprimem a força tangencial aplicada por gradiente de velocidade.	18
Figura 4 - Esquema de enchimento: a- enchimento do molde, b- formação de parede, c- vazamento	20
Figura 5 - d- consolidação, e- desmoldagem	20
Figura 6 - Enchimento por centrifugação, a -suspensão, b - enchimento moldes, c - centrifugação, d -separação sólido/liquido, e – sólido.	22
Figura 7 - Esquema de produção das espumas e filtros de alumina, a - esferas de poliéster, b - enchimento da suspensão, c - centrifugação, d - secagem, e - peças sinterizada.....	23
Figura 8 - Esquema do processo de trabalho utilizado	25
Figura 9 - Variação da viscosidade em função do pH.....	30
Figura 10 - Variação de viscosidade em função da % de HCl (p/p) de sólidos	31
Figura 11 - Variação da densidade em verde com o aumento de tempo de moagem	32
Figura 12 - Variação da densificação em verde em função do tempo de centrifugação.....	33
Figura 13 - Variação da densificação em função da velocidade de centrifugação	34
Figura 14 – Variação de densificação da alumina em função do processo de conformação e variação verde – cozido a 1200°C	36

1. Introdução

O crescente interesse na obtenção de materiais cerâmicos densos e (Huisman, Graule et al. 1995) maciços, com elevada estabilidade térmica e resistência aos agentes químicos de alta fiabilidade, tem levado a explorar formas inovadoras de conformação. É no entanto reconhecido em trabalhos realizados recentes, que os processos coloidais são evidentemente a melhor forma de preparação de pós por via aquosa, permitindo a eliminação de impurezas e desagregação de aglomerados, recorrendo à utilização de moagens, ultra-sons, filtragens, decantação ou outros tipos de processos de separação (Huisman, Graule et al. 1995; Boschini, Rulmont et al. 2009). Os processos coloidais cerâmicos tradicionais, enchimento por barbotina, são os mais utilizados para a obtenção de produtos de formas complicadas e compactas. No entanto a utilização de gesso como molde, é por si também causadora de contaminações de cálcio e sulfatos que comprometem a pureza do produto obtido (Sato, Hotta et al. 2009). Os produtos obtidos por esta via tradicional, apresentam muitas irregularidades estruturais associadas ao respectivo processo, de formação do produto, a barbotina atravessa de forma contínua o corpo que está a ser formado, originando diferenças de compactação por aumento de obstrução á formação de parede, a acção de sucção do molde de gesso promove também a formação de canais de filtração capilares, não permitindo obter um produto homogéneo e denso (Huisman, Graule et al. 1995). Assim, os produtos obtidos por esta via são susceptível de promover a formação de poros e fissuras que inviabilizam a obtenção de produtos fiável e eficazes. O surgimento da técnica de enchimento por centrifugação (EC), permitiu associar as vantagens inerentes aos processos coloidais e eliminar as desvantagens da utilização da forma de gesso. O EC é um processo coloidal associada á força centrífuga de forma a permitir a obtenção de produtos maciços com um risco baixo de gradiente de densificação. A acção da gravidade durante o processo de conformação movimenta as partículas no sentido oposto ao agente suspensor, não havendo resistência á formação do produto, evitando a maioria dos defeitos presentes na forma tradicional de conformação, permitindo a utilização de moldes não porosos evitando a formação

de canais de filtração (capilares) e respectivos defeitos associados.(Huisman, Graule et al. 1995).

1.1. Suspensão Coloidal

O processo de preparação das matérias-primas para utilização em processos cerâmicos, passa inicialmente pelo tratamento dos seus componentes de forma a purificar e prepara-los para a sua utilização, seguindo-se a elaboração da composição inicial do produto pretendido. A forma de garantir a homogeneidade e desaglomeração de partículas é pela suspensão das partículas em meio líquido, geralmente aquoso, sujeitando as mesmas a forte agitação ou vibração.

As contaminações ou a existência de impurezas provocam nas peças obtidas, defeitos provenientes da reacção das mesmas com constituintes da composição cerâmica, provocando variações no seu comportamento e originando materiais com características diferentes, podendo as impurezas provocar ou promovem também a formação de aglomerados originando focos de fissuras ou poros que comprometem as características mecânicas ou físicas dos produtos finais. Os aglomerados, podem também ter origem em ligações de forças entre as partículas, débeis forças atractivas de Van der Waals ou contaminações simplesmente originados por processos físicos de secagem ou compactação durante o processo de exploração ou preparação. De forma geral, os aglomerados que não são desagregados na preparação do produto, vão originar poros que comprometem as características do produto final.

O método de preparação que permite a eliminação dos defeitos referidos e obter compactos cerâmicos em verde densos, é a produção de suspensões coloidais. Devido á sua natureza vão permitir o seu tratamento de forma a eliminar as impurezas e aglomerados, por peneiração, ultra-sons, moagem ou sedimentação (Huisman, Graule et al. 1995; Boschini, Rulmont et al. 2009; Hotta, Tsunekawa et al. 2009; Nere Garmendia 2009; Rafferty, Alsebaie et al. 2009). Assim o processo coloidal como principal ou processo intermédio, desempenha

um papel primordial na preparação de produtos cerâmicos eliminando potenciais defeitos e permitindo a obtenção de produtos de grande homogeneidade.

1.2. Reologia

As suspensões coloidais utilizando como base um meio polar como a água, promovem a aquisição de carga eléctrica nas partículas suspensas por ionização dos catiões adsorvidos á superfície das partículas, dependendo da sua natureza a ionização pode ser mais ou menos forte. Este tipo de comportamento, é desejado, permitindo a preparação da suspensão com a adição de íões de forma a obtermos maior densificação de partículas com a menor viscosidade possível. A forma de controlar o ponto ideal de carga eléctrica é a medição da viscosidade da suspensão e comparação da mesma com o seu pH de forma a determinar o ponto isoeléctrico. O p.i.e. (ponto isoeléctrico) é o valor de pH para o qual a suspensão apresenta uma carga eléctrica de conjunto nulo (Fu and Chen 2009; Prabhakaran, Sooraj et al. 2009).

Assim, quando o meio suspensor é fortemente positivo, maior será a ionização das partículas argilosas e consequentemente a repulsão entre elas, originando valores de viscosidade baixos, permitindo um melhor fluir da suspensão. O contrário ocorre quando as forças de repulsão são baixas, e a existência simultânea de forças atractivas, Van der Waals, ligações hidrogénio, electrostáticas e tensão superficial, diminuindo a distância entre partículas e promove-se a floculação (Gomes 1988). A figura seguinte, exemplifica a resultante das forças repulsivas e atractivas em função da distância entre partículas.

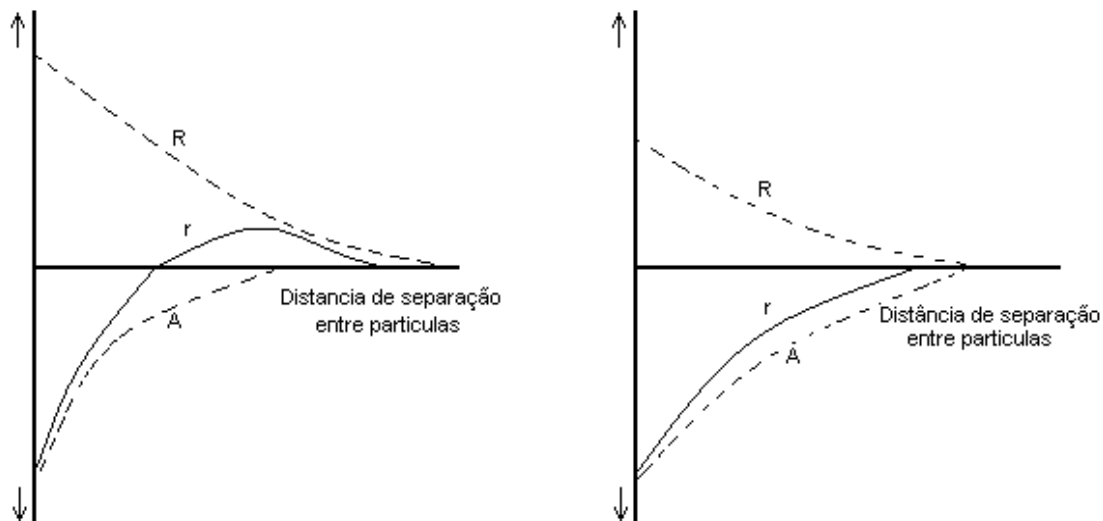


Figura 1 - Curvas de energia repulsiva R, atractiva A e resultante r em função das distâncias entre partículas(Gomes 1988).

1.2.1. Estabilidade da Suspensão

A estabilidade das suspensões, é conseguida mediante a adição de dispersantes ou vulgarmente conhecidos como desfloculantes. A adição de desfloculante vai alterar a carga das argilas, pela ligação que os iões deste vão estabelecer com a mesma originando uma argila ligada, aumentando a repulsão entre as partículas e consequente diminuição de viscosidade da suspensão. De uma forma geral a adição de desfloculante diminui a viscosidade da suspensão até atingir um valor ideal ou máximo de desfloculação, a continuação de adição de desfloculante vai promover a floculação e consequentemente a diminuição do potencial Zeta esquematizado na figura 2.

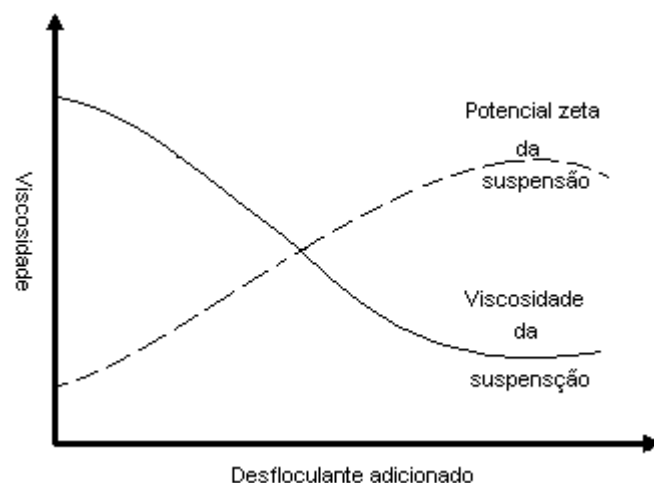


Figura 2 - Efeito da adição de desfloculante sobre a viscosidade e potencial Zeta de uma suspensão argilosa (Gomes 1988).

A floculação por adição excessiva de desfloculante é resultado da não adsorção por parte das partículas, o ião não adsorvido penetra na dupla camada e neutraliza a carga aumentando a viscosidade.

A estabilidade das suspensões aumenta com o aumento da amplitude do sinal electrocinético (ESA) que é directamente proporcional ao potencial zeta, no caso da Al_2O_3 o menor valor ESA esse valor é obtido com pH a rondar 4 (Huisman, Graule et al. 1995).

1.2.2. Viscosidade da suspensão

O parâmetro reológico mais importante nas suspensões de forma a permitir a obtenção de corpos cerâmicos com as características desejadas é a viscosidade. A viscosidade de uma suspensão pode ser designada genericamente com a resistência que a suspensão oferece á sua fluência. Na realidade a viscosidade é um coeficiente η dado pela força tangencial ou “Stress” aplicada a uma suspensão τ em função do gradiente de velocidade ou “Shear” D , expresso pela seguinte equação (Gomes 1988):

$$\eta = \tau / D \quad \text{Eq. 1}$$

Na figura 3, temos representado esquematicamente a forma de determinar a viscosidade numa suspensão.

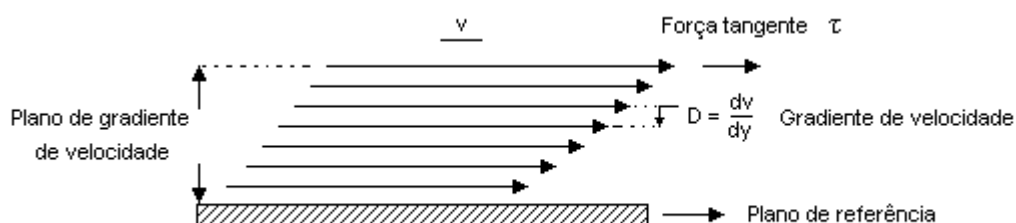


Figura 3 - A viscosidade das suspensões são medidas que exprimem a força tangencial aplicada por gradiente de velocidade.

1.3. Conformação

A conformação é o processo utilizado para dar forma ou conformar as peças cerâmicas, esta pode ser agrupadas em três grandes grupos, via líquida ou barbotina, via seca ou pó atomização e finalmente por via plástica. Em todos estes processos existem vantagens e desvantagens associadas. A determinação do processo utilizado está intimamente ligada às características do produto final.

1.3.1. Conformação por via líquida ou barbotina (tradicional)

A conformação por via líquida baseia-se na suspensão de uma composição (barbotina) com características específicas, tanto reológicas como mecânicas de forma a permitir o enchimento de moldes em gesso cerâmico utilizados para conformar a peça. A barbotina é vazada para dentro do molde de gesso poroso, que por efeito de sucção capilar ou pressão, vai permitir o escoamento do líquido

suspenso, (normalmente água), e as partículas suspensas ficam retidas à superfície da face interior do molde formando uma parede. A parede formada pode ser de dimensão variada, dependendo das características da barbotina e do tempo deixado em repouso dentro do molde. Após obtenção da parede desejada, verte-se a barbotina excedente do molde e deixa-se secar a parede formada, de forma a adquirir resistência mecânica suficiente para que se possa abrir o molde e retirar a peça sem a danificar, representação esquemática na figura 4 e 5. Este processo embora permita a obtenção de uma grande variedade de formas, apresenta desvantagens (Fonseca 2000):

- a espessura das peças é limitada, devido ao aumento da formação da parede, aumenta a resistência à passagem de líquido pelo molde e consequente diminuição de capacidade de sucção do molde;

- a diferente pressão exercida durante a formação da parede, origina gradientes de densidade diferentes e distribuição heterogênea das partículas, factor promotor de defeitos nos produtos;

- se as formas forem demasiado complexas, espessuras variáveis, as partes de menor espessura podem estrangular a formação correcta das restantes, promovendo diferenças de espessuras e consequentes defeitos.

- o tempo de conformação utilizando esta técnica está dependente da capacidade de sucção do molde, das características da barbotina e dimensões das peças, podendo demorar de 30 minutos a horas.

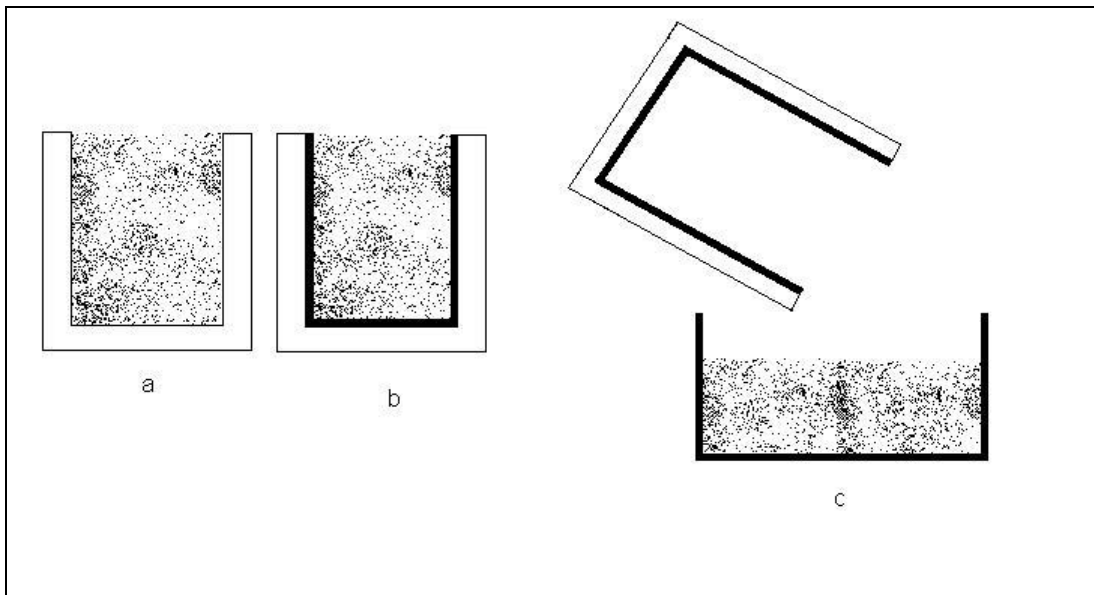


Figura 4 - Esquema de enchimento: a- enchimento do molde, b- formação de parede, c- vazamento

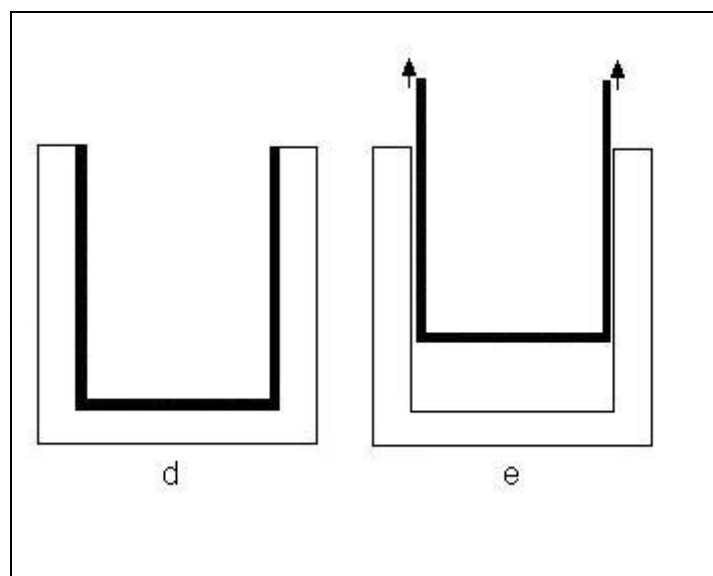


Figura 5 - d- consolidação, e- desmoldagem

1.3.2. Enchimento por centrifugação

O enchimento por centrifugação, é um processo via líquida ou coloidal de obter peças com elevada densidade, podendo dizer-se que engloba parte do enchimento tradicional e a técnica de centrifugação. O processo baseia-se na preparação de uma suspensão, como no enchimento tradicional mas com altas concentrações de sólidos, que variam de 50% a 60% dependendo do suspensor em causa. A maior densificação da suspensão permite a obtenção de um produto em verde mais denso que está directamente relacionado com a densidade do produto sinterizado (Nettleship and McAfee 2003), a suspensão coloidal deve permitir a sua adequação reológica de forma a permitir grandes densidades e baixas viscosidades (Prabhakaran, Sooraj et al. 2009). Como suspensor e de forma a não influenciar o desenvolvimento do aditivo dispersante ou desfloculante, utiliza-se água desionizada (Kim, Cho et al. 2002). A selecção do desfloculante está intimamente ligado à capacidade de obtenção de baixas viscosidades e a sua estabilidade com a menor quantidade possível, de forma a não contaminar o produto final (Jin, Mao et al. 2009). Depois de preparada, a suspensão é vertida para moldes, que são sujeitos a centrifugação. A velocidade de centrifugação é variável em função das características do produto pretendido, dimensão ou massa do mesmo, variando também o tempo de centrifugação dependendo das características do equipamento utilizado (Huisman, Graule et al. 1995). Durante a centrifugação as partículas graviticamente separam-se da água. Após separação, a água é retirada e obtêm-se as peças conformadas, como esquematizado na figura 6.

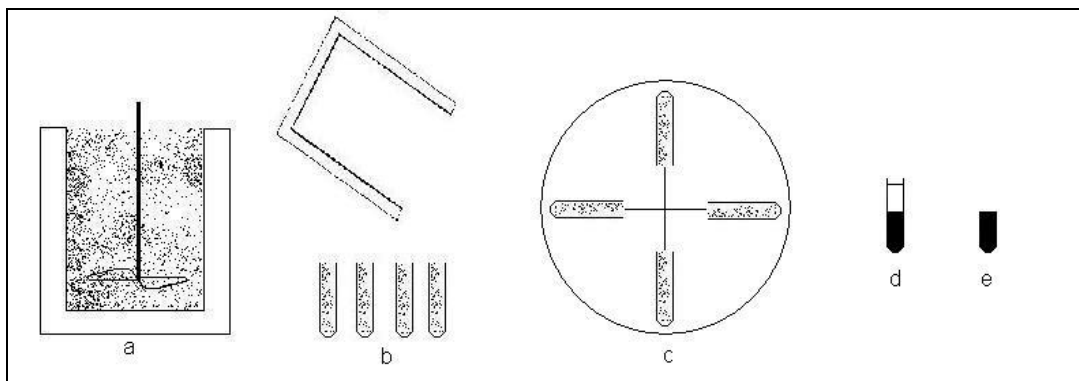


Figura 6 - Enchimento por centrifugação, a -suspensão, b - enchimento moldes, c - centrifugação, d -separação sólido/líquido, e – sólido.

Este processo tem sido utilizado e desenvolvido em áreas diversificadas onde as características indicadas têm importância primordial.

Na indústria metalomecânica, para criação de novas ligas metálicas para a produção de juntas, têm vindo a utilizar-se o enchimento por centrifugação durante o vazamento da liga, tendo os resultados finais dos produtos obtidos demonstrado comportamentos de recuperação espantosos permitindo a obtenção de juntas metálicas mais fiáveis(Kubo, Otsuka et al. 2006).

O EC tem obtido resultados promissores na obtenção de tubos em alumina utilizados para a aplicação em membranas. A utilização desta técnica tem permitido o controlo da distribuição granulométrica dos tubos, porosidade e consequente permeabilidade, com velocidades de centrifugação relativamente baixas, 28 a 70 g.

Na ortopedia as próteses tradicionais tem uma durabilidade reduzida, podendo variar entre os 10 e 15 anos e em 25% dos casos é necessária uma nova intervenção cirúrgica para a manutenção da mesma devido ao desgaste. A necessidade de aumentar a fiabilidade das mesmas e a cada vez maior utilização em pacientes mais novos, cria a necessidade de obtenção de próteses com durabilidade acima dos 30 anos ou para a vida. A alumina com material ortopédico, deu os seus primeiros passos nos anos 70, e é o mais utilizado nas

próteses de artoplastia total do joelho (TKA) e artoplastia total do quadril (THA) joelho e navegação do fêmur. As características que a tornam um material de eleição para as prótese, são o facto de ser um produto barato e de dureza 9 na escala de Mohs, onde o elemento mais duro é o diamante com 10 (M.H. Bocanegra-Bernal and J. Echeberria 2008).

Na indústria de metais, a produção de espumas cerâmicas e filtros para altas temperaturas têm sido produzidos por este processo, utilizando velocidades de centrifugação até 3900 rpm durante períodos de 20 minutos, apresentando grande resistência térmica e fiabilidade, permitindo a produção dos mesmos com dimensões de malha desejados, utilizando para o efeito esferas de poliéster incorporadas nas suspensões (Yu, Sun et al. 2008). Na figura seguinte temos esquematizado o processo de produção dos filtros.

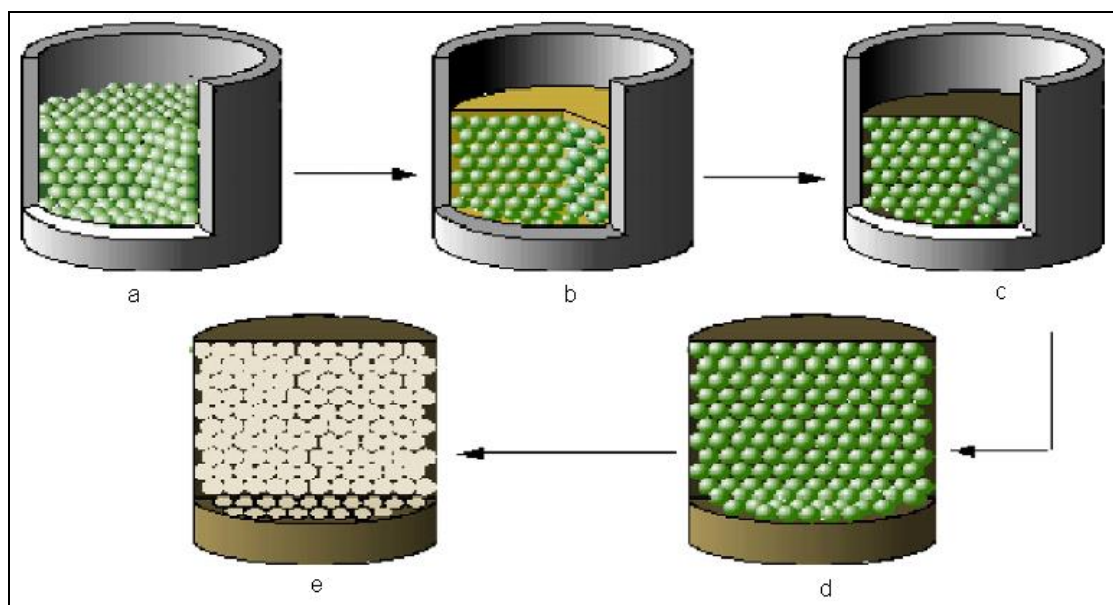


Figura 7 - Esquema de produção das espumas e filtros de alumina, a - esferas de poliéster, b - enchimento da suspensão, c - centrifugação, d - secagem, e - peças sinterizada

2. Procedimento experimental

Para a realização do trabalho, foi utilizada uma alumina (Al_2O_3) comercializada pela empresa Alcoa World Chemicals, com a referência CT 3000 SG e um índice de pureza de 99,8 %. O processo envolveu a preparação de uma suspensão coloidal da alumina, submetida a moagem e tratamento por ultra-sons de forma a garantir a homogeneidade e alta concentração de sólido na suspensão, esquematizado na figura 8.

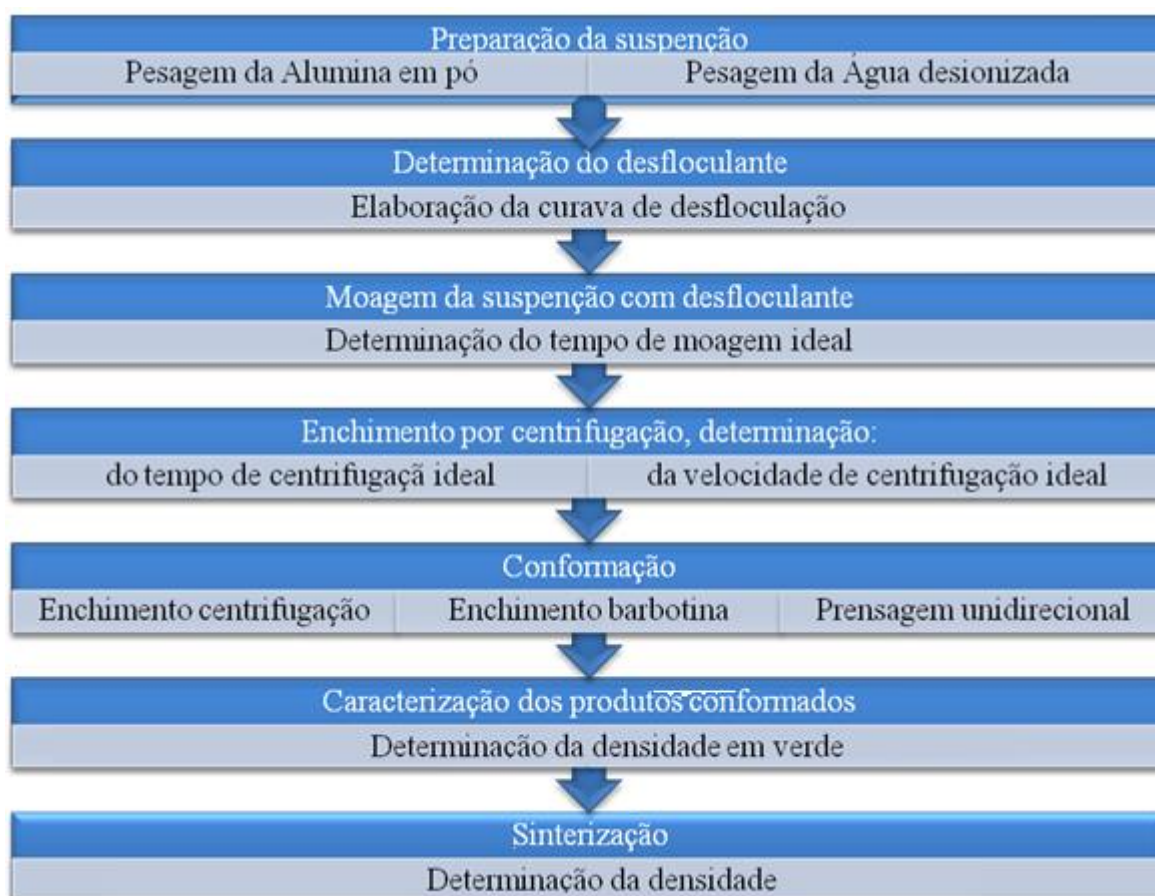


Figura 8 - Esquema do processo de trabalho utilizado

2.1. Determinação de viscosidade

Para a determinação da viscosidade e pH foi utilizado um viscosímetro (Sheen – modelo ERV8) Brockfield, com velocidade de rotação constante de 100 rpm e variando os spindles ajustados às viscosidades medidas e simultaneamente um medidor de pH Hanna Hi 991300, previamente calibrado com padrões de pH = 4 e pH 7. O desfloculante utilizado foi o ácido clorídrico (HCl)

2.2. Moagem

Na moagem foi utilizando um moinho rotativo da Retsch tipo S1 com o material moente de zircónio e invólucro de nylon. A velocidade de moagem foi mantida constante durante todos os ensaios a 80% da velocidade máxima do moinho que corresponde a 380 rpm.

2.3. Conformação

2.3.1. Enchimento por centrifugação

Para a produção das amostras por EC, elaborou-se a seguinte composição:

- 390 g de Al_2O_3 ;
- 150 g de H_2O desionizada;
- 3 g de desfloculante Dolapix PC 67

A suspensão foi colocada no moinho rápido rotativo da Retsch tipo S1, com 130,67g de material moente em zircónio e submetido a uma moagem a 80% da velocidade do moinho (380 rpm) durante o período de 180 minutos. Após a moagem utilizou-se um ultra-sons Bandelin Sonorex, modelo Super RK 510 H

com a frequência de 35 kHz, durante 15 minutos. Preparada a suspensão procedeu-se ao enchimento de 4 moldes plásticos com as dimensões de 9 mm de diâmetro e 120 mm altura e submeteu as mesmas a uma centrifugação de 4400 rpm (1873 g) pelo período de 15 minutos na centrífuga Hermle Z380 com um rotor 220,59 e raio de 8,2 cm. Após centrifugação as amostras foram desmoldadas cortando-se os moldes com o auxílio de um xisato, as amostras foram inicialmente secas a temperatura ambiente nas primeiras 48 horas e posteriormente em estufa a 120 °C pelo período de 24 horas.

2.3.2. Enchimento por barbotina

A preparação da suspensão foi exactamente o mesmo das do EC, variando a forma de produção das amostras, sendo para tal utilizado um molde de gesso de enchimento com o diâmetro de 28 mm e relação água/gesso de 1000 para 1300.

2.3.3. Prensagem unidireccional

Para a produção das amostras de prensagem unidireccional, foi utilizado um molde e conta molde em aço com diâmetro 10 mm com 1 g de Al_2O_3 e sujeitou-se a mesma a uma pressão de 2 ton/cm² pelo período de 5 minutos.

2.4. Determinação de densidade em verde

Para a determinação da densidade da alumina, utilizou-se um picnómetro em vidro procedendo à sua calibração utilizando uma balança de precisão Mettler modelo AE 200 com sensibilidade de 4 dígitos decimais, obtendo-se um volume de 50,1741 ml do picnómetro. Com base na equação 2 determinou-se que a densidade da alumina é de 3,81723.

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Equação 2 - Determinação da densidade, onde ρ = é a densidade, m a massa e v o volume

Utilizando o princípio da balança de Arquimedes, determinou-se a densidade em verde das amostras obtidas e a sua variação quando sinterizadas a 1200 °C em dilatômetro.

2.5. Sinterização

As amostras obtidas foram sinterizadas no dilatometro Netzsch, modelo 402 PC com um gradiente de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até á temperatura de 1200°C.

3. Resultados e discussão

Os resultados serão apresentados e discutidos de acordo com os objectivos do presente trabalho. Deu-se especial relevância ao estudo das variáveis que influenciam a obtenção de produtos finais mais densos, nomeadamente:

- O comportamento reológico da suspensão com a determinação da adição mínima necessária de desfloculante de forma a evitar a introdução de elementos estranhos na suspensão;
- O tempo de moagem ideal para a redução do tamanho de partícula permitindo uma melhor densificação;
- A velocidade de centrifugação e tempo necessário de forma a obter melhor compactação.

O estudo das variáveis, permitiu a determinação das condições ideais para a preparação da suspensão e conformação dos produtos por EC. Os resultados obtidos foram comparados com produtos obtidos por enchimento por barbotina e prensagem unidireccional.

3.1. Optimização da concentração da suspensão

Para a determinação da concentração máxima ideal de sólidos, compatível com uma viscosidade de trabalho baixa e utilizando a quantidade de dispersantes ou desfloculantes mínima necessárias, foram preparadas varias suspensões com concentrações de 45% a 80% calculadas com base na fracção de massa do sólido. Tentativas de desfloculação da barbotina mostraram-se eficazes para concentrações de sólidos até 72%. Para concentrações superiores foi impossível promover uma viscosidade susceptível de utilização num processo de enchimento. A utilização da concentração mencionada foi aquela que possuía a

maior concentração de sólidos, com fluidez suficiente para se proceder ao enchimento dos moldes e rigidez suficiente para a desmoldagem. Determinada a concentração a utilizar, procede-se à estabilização da suspensão com HCl utilizando um medidor de pH. Determinou-se o pH ideal de forma a garantir a maior dispersão possível e consequente baixa viscosidade. A figura abaixo evidencia a variação da viscosidade com o pH para a suspensão com 72% de sólidos.

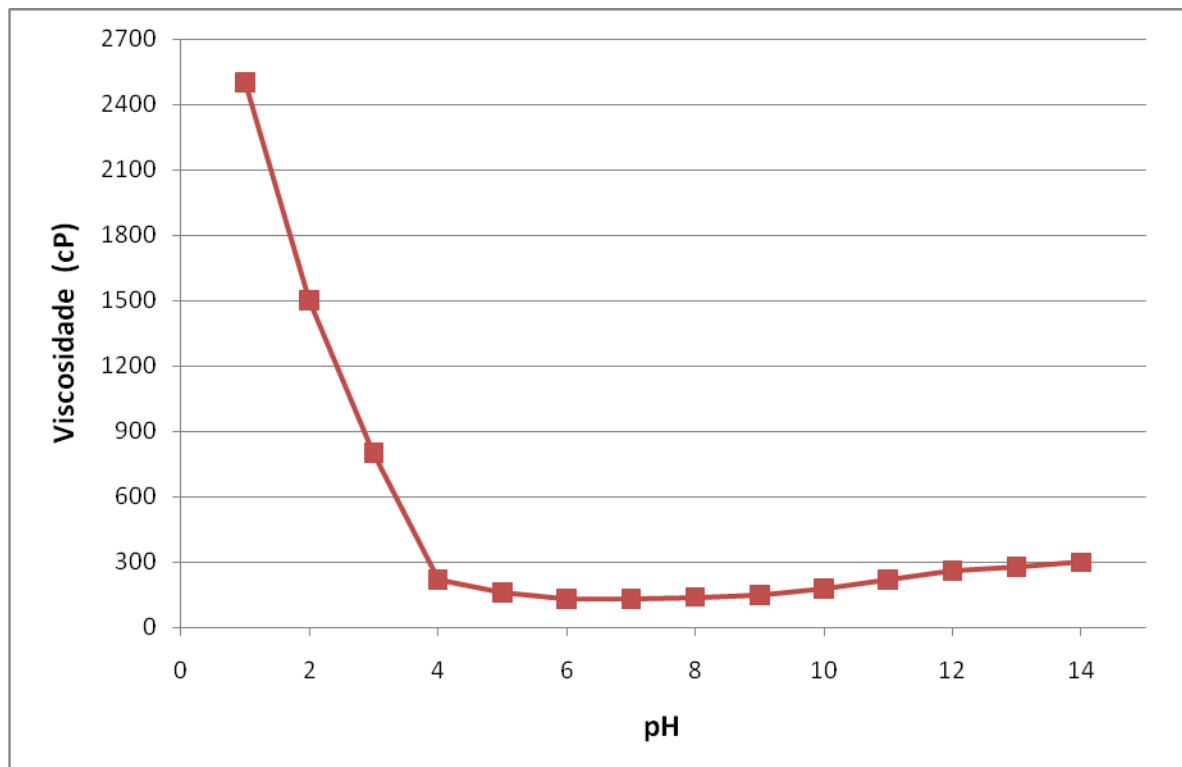


Figura 9 - Variação da viscosidade em função do pH

Na figura seguinte está expressa a variação da viscosidade em função da quantidade de desfloculante utilizado.

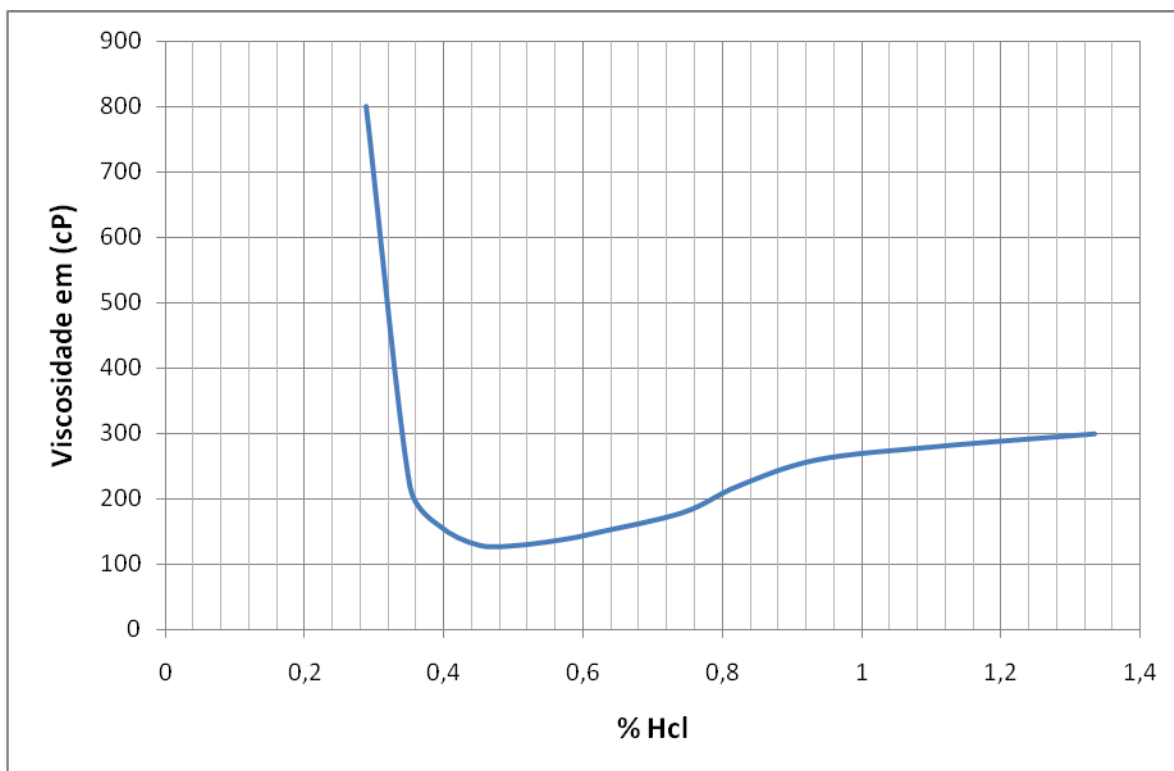


Figura 10 - Variação de viscosidade em função da % de HCl (p/p) de sólidos

Pela análise das figuras 9 e 10 conclui-se que o pH onde a suspensão atinge a sua maior estabilidade e mais baixa viscosidade é com o pH=4 com a correspondente viscosidades de 130 cP.

3.2. Optimização do tempo de moagem

A aglomeração de partículas constitui um impedimento à obtenção de produtos homogêneos e uniformes. Assim sendo, procedeu-se à moagem da amostra de forma a garantir uniformidade da mesma e obtenção de grãos de menor tamanho com consequente aumento potencial de densificação.

Para a determinação do tempo de moagem mais eficiente, preparou-se as amostras nas condições anteriormente indicadas, e procedeu-se á moagens com tempos sucessivos, sendo cheios os moldes centrifugados a velocidade constante

de 4200 RPM. Pela figura 11 verifica-se que a variação de tempo de moagem deixa de influenciar a densificação das amostras obtidas a partir dos 180 minutos.

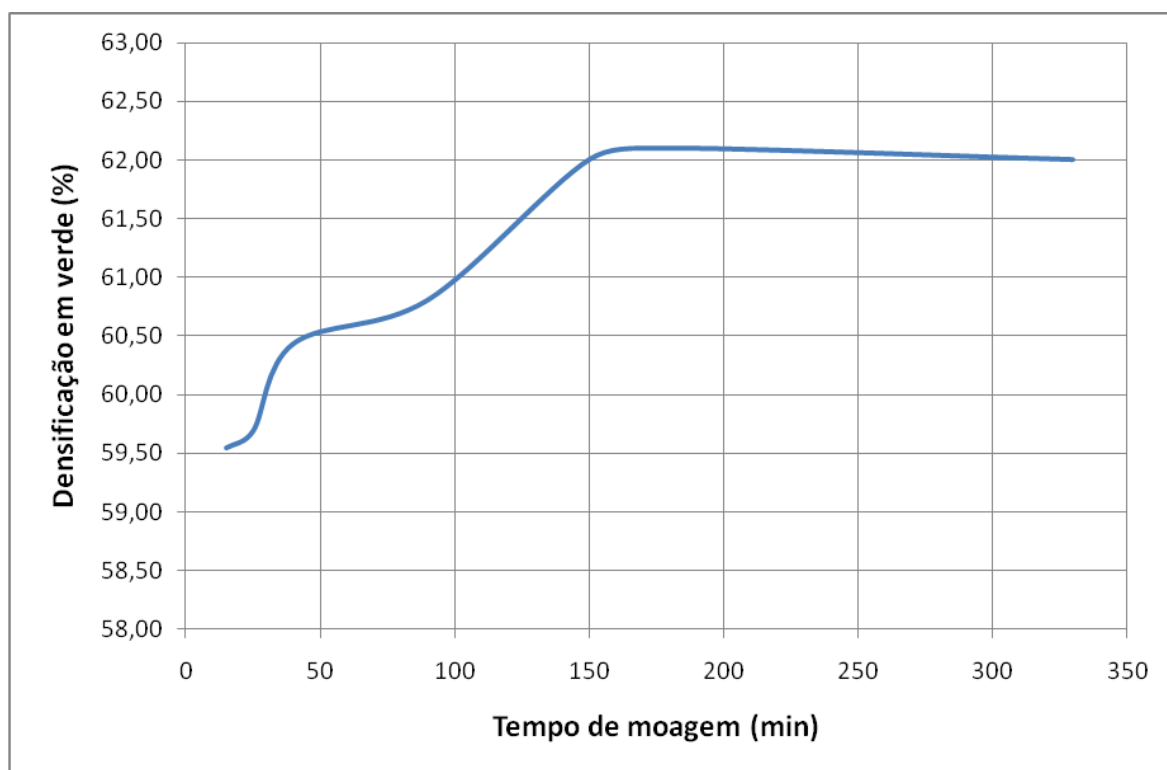


Figura 11 - Variação da densidade em verde com o aumento de tempo de moagem

3.3. Otimização do tempo de centrifugação

A variável de tempo de centrifugação foi determinada utilizando a centrífugadora da Hermle Z380. A preparação da suspensão é estabelecida em 2.3.1., mantendo a velocidade de centrifugação a 5000 rpm e variou-se o tempo, permitindo determinar o que apresenta melhores resultados para o ensaio, como representado na figura seguinte.

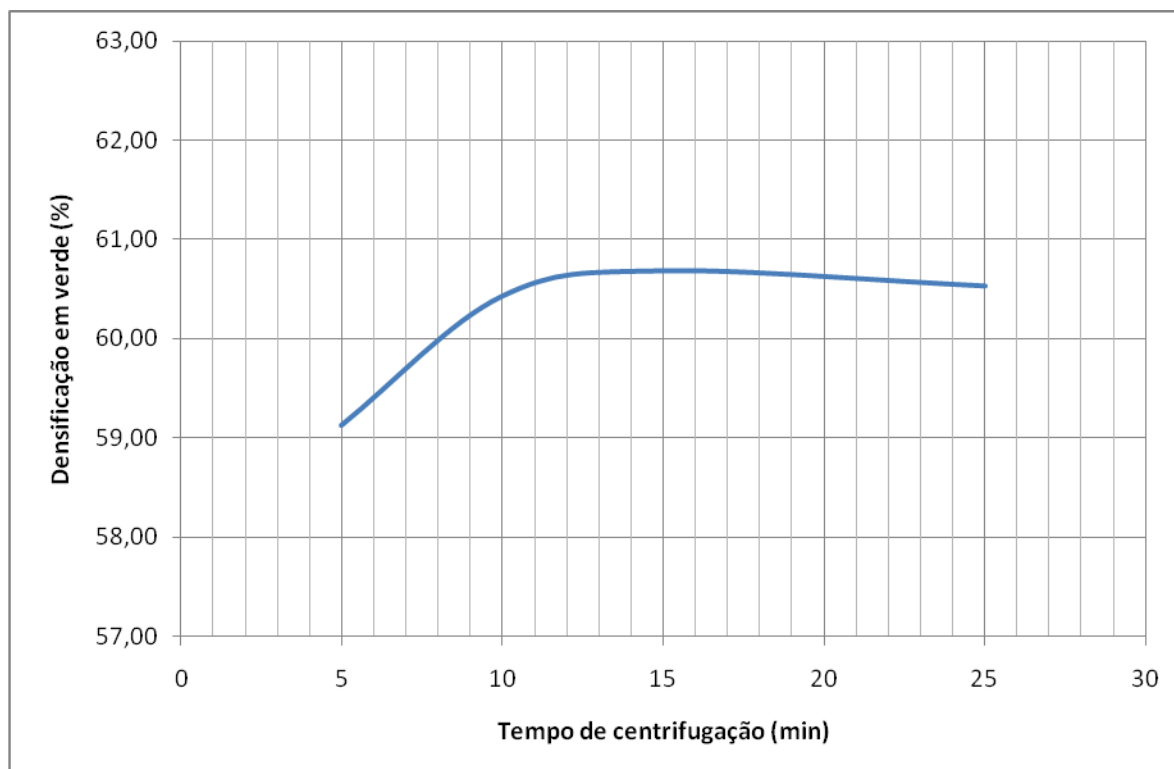


Figura 12 - Variação da densificação em verde em função do tempo de centrifugação

Pela figura 12, é evidenciado que a partir dos 14 minutos de centrifugação, o tempo deixa de ter influência na densificação do produto obtido.

3.4. Otimização da velocidade de centrifugação

A velocidade de centrifugação é um dos parâmetros mais importantes, mas as mesmas rotações por minuto, dependendo da centrifugadora, podem originar forças de centrifugação bastante diferentes. Para se poder comparar e/ou propor velocidades de centrifugação entre diferentes centrifugadoras, por exemplo, entre centrifugadoras laboratoriais e industriais, é necessário corrigir os factores dimensionais inerentes a cada centrifugadora. Pela equação 3, é possível calcular a força de centrifugação (G), provocada pelo movimento de rotação, em múltiplos de g (aceleração da gravidade, $9,8 \text{ m/s}^2$)

$$G = 11,8 \, r \left(\frac{n}{1000} \right)^2 g \quad \text{Eq. 3}$$

Onde r é o raio do braço em centímetros da centrífugadora e n a velocidade do rotor em rpm.

Mantendo as condições determinadas anteriormente, determinou-se a velocidade de centrifugação ou força g a partir da qual não existe alteração na densificação do produto obtido. Para tal foram considerados os valores ideais de moagem e tempo de centrifugação, iniciando-se as centrifugações variando a velocidade de 1000 rpm até 5500 rpm, obtendo-se os resultados representados na figura abaixo.

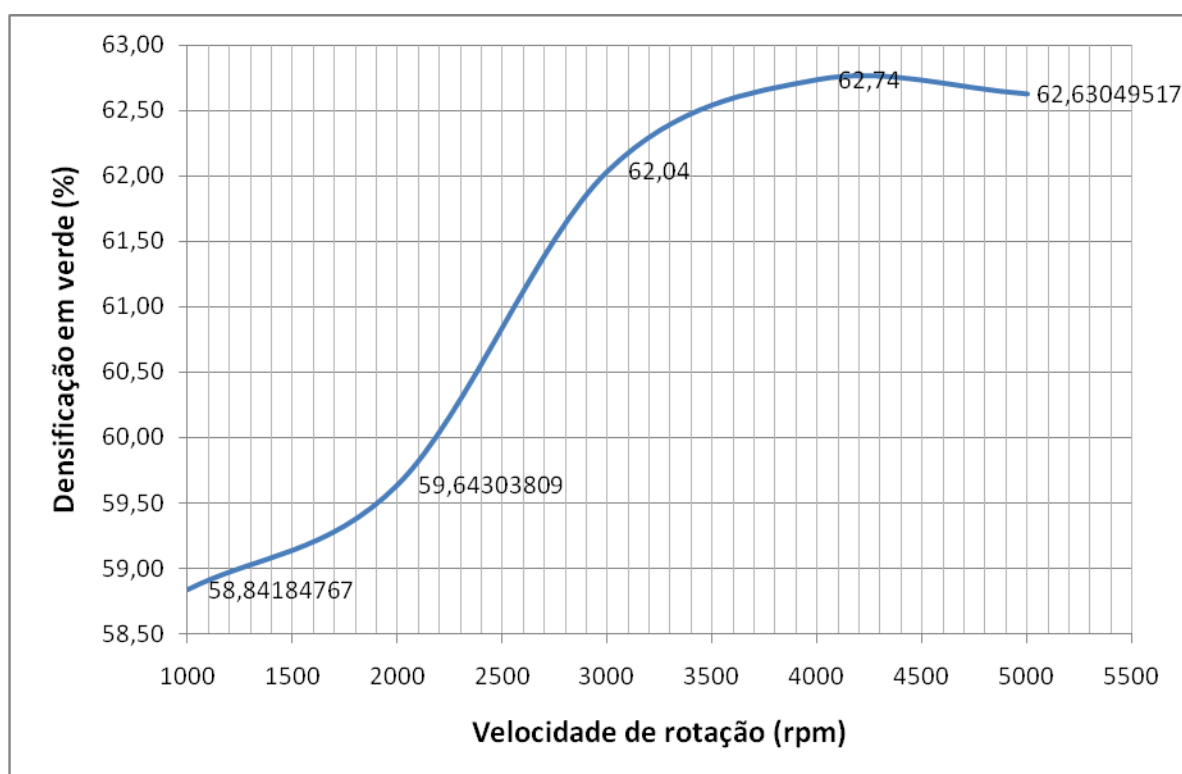


Figura 13 - Variação da densificação em função da velocidade de centrifugação

Pela análise da análise da figura 13, evidencia-se que a densificação deixa de ser influenciada pela velocidade de centrifugação quando esta atinge o valor de 4400 rpm. Pelo suporte técnico fornecido pelo fornecedor e utilizando o rotor

mencionado teremos que, para as condições otimizadas, operaram com uma força de 1873 g.:

3.5. Comparação entre processos de conformação

Dependendo do processo de conformação utilizado, a densificação obtida é diferente, tanto em verde, como em cozido. Verifica-se pela análise da figura 14, que as amostras obtidas utilizando o enchimento por centrifugação têm uma densificação superiores em relação a qualquer um dos outros processo utilizados. A temperatura de sinterização utilizada foi bastante baixa, 1200°C, para se evidenciar as diferenças entre os processos de conformação. Para temperaturas elevadas (>1500°C) a densificação da alumina é praticamente 100%, independentemente do processo de conformação utilizado. Quanto maior for a densificação em verde, maior será também a respectiva em cozido. Podendo afirmar-se que para uma total densificação do material, se utilizarmos o processo de enchimento por centrifugação, essa será obtida a temperaturas mais baixas que nos restantes processos. Pela análise da figura, verifica-se que a prensagem unidireccional apresenta os menores valores de densificação, podendo os resultados estar associados á granulometria do material em estudo, ou possíveis aglomerados no produto, que durante a prensagem a seco não se desagregam, diminuindo assim a densificação do mesmo.

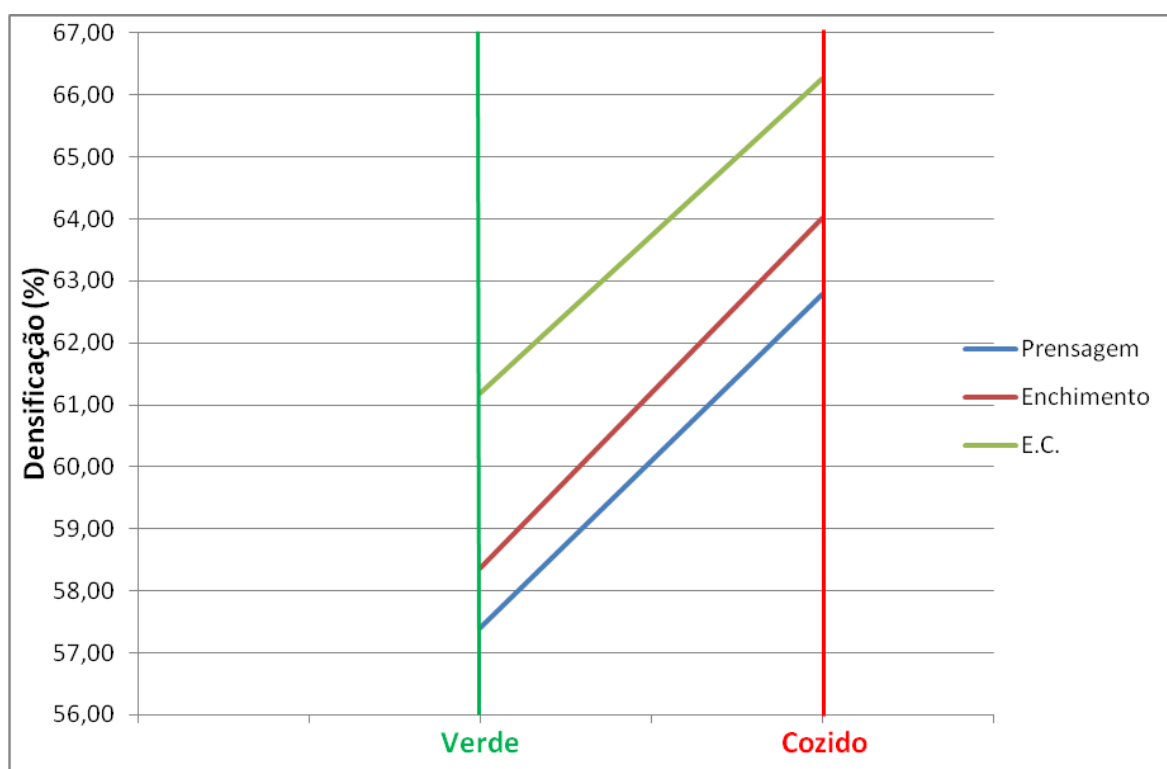


Figura 14 – Variação de densificação da alumina em função do processo de conformação e variação verde – cozido a 1200°C

4. Conclusão e propostas de trabalho futuro

A análise do trabalho realizado, demonstra que quanto maior a densidade da suspensão utilizada, maior é a densificação do produto obtido por E.C. Verifica-se que a densidade da suspensão mais elevada possível com viscosidades baixa que permitiu a elaboração das amostras foi de 72% de sólidos, utilizando como dispersante ou desfloculante o HCl. No decorrer do trabalho houve a necessidade de substituir o desfloculante HCl por Dolapix PC 67, por o primeiro reagir ao longo do tempo com o alumínio e não garantir a estabilização da suspensão.

Por acção da moagem e consequente diminuição da dimensão das partículas, foi possível o aumento de compactação das amostras, verificando-se este fenómeno até determinado tempo de moagem, a partir do qual deixa de ter efeito.

Verifica-se que o tempo e velocidade de centrifugação têm influência directa na compactação do produto obtido. Concluindo-se que a maior compactação é obtida quando a amostra é sujeita a uma força de 1873 g durante 14 minutos, tudo o que for para além deste tempo ou força é desperdício por não proporcionar uma maior densificação do material em verde.

Comparando a técnica de prensagem unidireccional utilizando moldes de aço, enchimento tradicional utilizando moldes de gesso e enchimento por centrifugação utilizando moldes de plástico, verifica-se que o enchimento por centrifugação permite a obtenção de produtos com maior densificação, sendo o diferencial de compactação superior a 6%, tanto em verde como sinterizado a 1200 °C. Conclui-se também, que as amostras preparadas por enchimento por centrifugação densificarão a 100% a temperaturas mais baixas do que as necessárias utilizando os outros processos convencionais.

O presente trabalho não abordou alguns aspectos relevantes e que poderão servir de base para futuros estudos, nomeadamente a determinação da melhor distribuição granulométrica, com misturas de vários tipos de tamanhos de grão de alumina, para a obtenção da maior densificação possível em verde e consequentemente cozido.

A determinação dos ganhos energéticos para uma total densificação utilizando o enchimento por centrifugação em detrimento de outras técnicas existentes, também poderia reforçar a sua utilização, no entanto, como esta técnica se confina a pequenas produções, os ganhos daí obtidos poderão não ser significativos.

Esta técnica de conformação, onde é possível obter formas complexas, deve ainda ser estudada noutros materiais, nomeadamente em materiais de elevado valor acrescentado, como os biomateriais utilizados na medicina dentária ou em materiais com aplicação na microelectrónica.

Bibliografia

- Boschini, F., A. Rulmont, et al. (2009). "Rheological behaviour of BaZrO₃ suspensions in non-aqueous media." Ceramics International 35(3): 1007-1013.
- Fonseca, A. T. d. (2000). Tecnologia do Processamento Cerâmico, Universidade Aberta.
- Fu, Y. P. and S. H. Chen (2009). "Aqueous processing of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} green tapes." Ceramics International 35(2): 821-825.
- Gomes, C. F. (1988). Argilas, o que são e para que servem. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.
- Hotta, Y., K. Tsunekawa, et al. (2009). "Fabrication of stable Al₂O₃ slurries and dense green bodies using soft-energy milling process." Journal of the European Ceramic Society 29(5): 869-874.
- Huisman, W., T. Graule, et al. (1995). "Alumina of High-Reliability by Centrifugal Casting." Journal of the European Ceramic Society 15(9): 811-821.
- Jin, L. L., X. J. Mao, et al. (2009). "Optimization of the rheological properties of yttria suspensions." Ceramics International 35(2): 925-927.
- Kim, K. H., S. J. Cho, et al. (2002). "Centrifugal casting of alumina tube for membrane application." Journal of Membrane Science 199(1-2): 69-74.
- Kubo, H., H. Otsuka, et al. (2006). "Characteristics of Fe-Mn-Si-Cr shape memory alloys in centrifugal casting." Scripta Materialia 55(11): 1059-1062.
- M.H. Bocanegra-Bernal, C. D.-R., A. Garcia-Reyes, A. Aguilar-Elguezabal, and A. N.-R. J. Echeberria (2008). "Fracture toughness of an α -Al₂O₃ ceramic for joint prostheses under sinter and sinter-HIP conditions." Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials.
- Nere Garmendia, I. S., Rodrigo Moreno, Isabel Obieta (2009). "Slip casting of nanozirconia/MWCNT composites using a heterocoagulation process." Journal of the European Ceramic Society.
- Nettleship, I. and R. McAfee (2003). "Microstructural pathways for the densification of slip cast alumina." Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing 352(1-2): 287-293.
- Prabhakaran, K., R. Sooraj, et al. (2009). "A new direct coagulation casting process for alumina slurries prepared using poly(acrylate) dispersant." Ceramics International 35(3): 979-985.

- Rafferty, A., A. M. Alsebaie, et al. (2009). "Properties of zirconia-toughened-alumina prepared via powder processing and colloidal processing routes." Journal of Colloid and Interface Science 329(2): 310-315.
- Sato, K., Y. Hotta, et al. (2009). "Fabrication of green and sintered bodies prepared by centrifugal compaction process using wet-jet milled slurries." Journal of the European Ceramic Society 29(8): 1323-1329.
- Yu, J. Y., X. D. Sun, et al. (2008). "Preparation of Al₂O₃ and Al₂O₃-ZrO₂ ceramic foams with adjustable cell structure by centrifugal slip casting." Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing 476(1-2): 274-280.